

7



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

51 Int. Cl. 5:  
C 09 C 1/00  
A 61 K 7/021

87 EP 0 327 739 B1

10 DE 38 86 193 T 2

- 21 Deutsches Aktenzeichen: 38 86 193.3
- 86 Europäisches Aktenzeichen: 88 301 010.0
- 86 Europäischer Anmeldetag: 8. 2. 88
- 87 Erstveröffentlichung durch das EPA: 16. 8. 89
- 87 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: 8. 12. 93
- 47 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30. 6. 94

DE 38 86 193 T 2

<p>73 Patentinhaber: Shiseido Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP</p> <p>74 Vertreter: Frhr. von Pechmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.; Brandes, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; von Hallfeld, A., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Würtenberger, G., Rechtsanw., 81541 München</p> <p>84 Benannte Vertragsstaaten: DE, FR, GB, IT</p>	<p>72 Erfinder: Kimura, Asa, Kohoku-ku Yokohami-shi Kanagawa, JP; Suzuki, Fukuji, Kohoku-ku Yokohami-shi Kanagawa, JP</p>
---	---

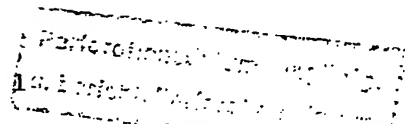
54 Titan-Glimmermaterial.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

BEST AVAILABLE COPY

DE 38 86 193 T 2



P 38 86 193.3-08

88 301 010.0

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Titan-Glimmer-Ver-  
bundmaterial. Spezieller betrifft die Erfindung ein Titan-  
Glimmer-Verbundmaterial, das sich zur Verwendung als  
Färbemittel oder Pigment eignet und einen farbigen Perlglanz  
erzeugt, in beispielsweise Beschichtungszusammensetzungen,  
Kosmetika, plastischen Materialien, Druckfarben, Anstrich-  
mitteln, Ornamenten, täglichen Notwendigkeiten, Faserstoffen  
und Keramika und das weiterhin geeignet ist zur Verwendung  
als ein leitfähiges Material und elektromagnetisches Wellen-  
gitter in beispielsweise leitfähigen Schichten und Aufzeich-  
nungsschichten in Aufzeichnungspapieren und antistatischen  
Materialien. Das Titan-Glimmer-Verbundmaterial gemäß der  
vorliegenden Erfindung weist einen ausgezeichneten Farbton  
auf (z.B. Chroma und Helligkeit) sowie eine ausgezeichnete  
Sicherheit, Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung  
von Licht, Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von  
Chemikalien, Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln  
und eine ausgezeichnete Hitze-Widerstandsfähigkeit.

Es ist allgemein bekannt, daß übliche titanisierte Glimmer-  
Verbundmaterialien als Pigmente in beispielsweise Kosmetika,  
Anstrichmitteln und plastischen Materialien verwendet wer-  
den, und umfassen Glimmer sowie eine Titandioxidschicht, die  
auf der Oberfläche des Glimmers erzeugt wird, wobei diese  
üblichen titanisierten Glimmer-Verbundmaterialien einen  
Perlglanz und verschiedene Interferenzfarben aufweisen.  
Diese titanisierten Glimmerpigmente werden im allgemeinen  
hergestellt, wie es in der geprüften japanischen Patent-  
publikation (Kokoku) Nr. 43-25644 beschrieben wird, und zwar  
durch Hydrolyse einer wäßrigen Lösung des anorganischen Säure-  
salzes von Titan (z.B. Titanylsulfat) in Gegenwart von  
Glimmer unter Abscheidung von wäßrigem Titanoxid auf der  
Oberfläche des Glimmers, worauf erhitzt wird, obgleich diese

titanisierten Glimmerpigmente auch hergestellt werden können durch eine Vakuum-Abscheidungsmethode. Als Ausgangsglimmer wird im allgemeinen Muscovit verwendet, jedoch können auch Biotit oder andere Glimmer eingesetzt werden. Der Glimmer wird zuvor einem wäßrigen Mahlprozeß und einer Siebsichtung unterworfen, unter Gewinnung von Pulverteilchen von gleichförmiger Teilchengröße. Die erhaltenen titanisierten Glimmerpigmente weisen verschiedene Interferenzfarben auf, je nach der Dicke der Titandioxidschicht, die auf der Oberfläche des Glimmers erzeugt wurde. Die Interferenzfarben sind im allgemeinen Silber, wenn der Titandioxidgehalt bei 10% bis 26 Gew.-% liegt, Gold, wenn der Titandioxidgehalt bei 26% bis 40 Gew.-% liegt, Rot, Blau und Grün, wenn der Titandioxidgehalt erhöht wird von 40 Gew.-% auf 50 Gew.-%, und Interferenzfarben von höherer Ordnung werden dann erhalten, wenn der Titandioxidgehalt bei 50% bis 60 Gew.-% liegt.

Die üblichen titanisierten Glimmerpigmente, die auf diese Weise hergestellt werden, weisen einen Perlglanz auf und verschiedene Interferenzfarben. Die Erscheinungsfarben liegen jedoch immer nahe oder dicht bei Weiß und Pigmente mit einer kräftigen Erscheinungsfarbe in Übereinstimmung mit der Interferenzfarbe lassen sich nicht erhalten.

Bisher wurden verschiedene Arten von Farbpigmenten, wie beispielsweise Eisenoxide, Ferriferrocyanid, Chromoxide, Kohlenstoff schwarz und Carmin in die oben beschriebenen titanisierten Pigmente eingearbeitet, um ein verschiedenfarbiges Aussehen zu erzielen. Die Stabilitäten dieser farbigen titanisierten Glimmerpigmente, beispielsweise die Sicherheit, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Licht, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln und die Hitzewiderstandsfähigkeit hängen jedoch weitestgehend von den Eigenschaften der Farbpigmente ab, die eingearbeitet werden. Beispielsweise führen blaue titanisierte Glimmerpigmente, die hauptsächlich Ferri-

ferrocyanid enthalten, zu einem unerwünschten Ausbleichen der Farbe in einer alkalischen Lösung und werden abgebaut und bleichen aus bei einer Temperatur von 200°C bis 300°C. Weiterhin weisen grüne titanisierte Glimmerpigmente, obgleich sie eine Mischung aus Eisenoxid und Ferriferrocyanid oder Chromoxid enthalten, beispielsweise eine schlechte chemische Widerstandsfähigkeit und Hitzestabilität auf und haben mögliche Nachteile vom Sicherheitsstandpunkt aufgrund der Toxizität des Chroms. Dies bedeutet, daß die Anwendungsbereiche dieser Pigmente beschränkt sind. Weiterhin haben blaue oder grüne organische Pigmente, wie beispielsweise Phthalocyaninblau, Brilliantblau FCF Aluminiumpigment, Chinizarin grün und Phthalocyanin grün schlechte Sicherheitseigenschaften und beispielsweise einen schlechten Wärmewiderstand, eine schlechte Widerstandsfähigkeit gegenüber Licht und eine schlechte Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien, weshalb diese organischen Pigmente praktisch nicht zum Einfärben von Perlglanz-Materialien eingesetzt werden. Andererseits werden rote titanisierte Glimmer-Verbundpigmente, die Carmin enthalten, bei Einwirkung von Licht ausgebleicht. Weiterhin führen die gefärbten titanisierten Glimmerpigmente mit den Farbpigmenten zu einer Farbsegregation oder zur Erzeugung von Fremdgerüchen in einem Lösungsmittel oder verschiedenen Zusammensetzungen (z.B. Kosmetika), wenn Farbpigmente eingearbeitet werden.

Die JP-A-57-161055 beschreibt ein Verbundpigment oder zusammengesetztes Pigment für Beschichtungen, in denen ein blättchenförmiges synthetisches oder natürliches Glimmerpulver, gegebenenfalls mit Titandioxid, Aluminiumoxid oder Ferrioxid beschichtet, mit Metallen beschichtet wird, um Pigmente für Druckfarben oder Beschichtungen mit einem besseren metallischen Glanz zu erzeugen als mit pulverförmigen Metallpigmenten. In dem einzigen detaillierten Beispiel wird ein kommerzielles glimmerartiges Perlpigment beschrieben, das eine auf

chemischem Wege erzeugte Nickelmetallisierungsschicht mit einer Dicke von 1000 bis 1500 Å aufweist.

5 Die vorliegende Erfindung hat sich zur Aufgabe gestellt, die oben beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und ein Titan-Glimmer-Verbundmaterial bereitzustellen, das einen extrem verbesserten Farbton aufweist (z.B. Chroma und Helligkeit), eine konsistente Erscheinungsfarbe und Interferenzfarbe und ausgezeichnete Pigmentcharakteristika, wie z.B. Stabilität, Sicherheit, Widerstandsfähigkeit gegenüber Licht, Alkali-Widerstandsfähigkeit, Lösungsmittel-Widerstandsfähigkeit und Hitze-Widerstandsfähigkeit, wie auch eine ausgezeichnete elektrische Leitfähigkeit, wie einen spezifischen Widerstand und ausgezeichnete magnetische Charakteristika.

20 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Titan-Glimmer-Verbundmaterials, das dazu geeignet ist, zu kosmetischen Produkten verarbeitet zu werden, mit einer guten Dispergierbarkeit und daß ein unerwünschtes Ausbleichen der Farbe auftritt, eine Farb-Segregation, und ohne daß Fremdgerüche erzeugt werden, nachdem das Präparat hergestellt worden ist.

25 Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Titan-Glimmer-Verbundmaterial bereitgestellt mit (i) Glimmer, (ii) einer ersten Beschichtung aus Titandioxid, und (iii) einer zweiten Beschichtung aus pulverförmigen Teilchen von mindestens einem Metall, ausgewählt aus Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gold und Silber, aufgetragen auf die erste Beschichtung, wobei die Dicke der ersten Beschichtung bei  $2 \times 10^{-8}$  m (200 Å) oder mehr liegt und die Dicke der zweiten Beschichtung bei  $5 \times 10^{-10}$  m (5 Å) bis  $6 \times 10^{-8}$  m (600 Å) liegt. Die vorliegende Erfindung läßt sich besser verstehend aus der  
35 unten folgenden Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnungen, in denen dargestellt sind in:

Fig. 1 ist eine Photographie eines Abtast-Elektronenmikroskops (72.000-fache Vergrößerung), die einen Oberflächenzustand des einen blauen Perlglanz aufweisenden Materials veranschaulicht, das gemäß Beispiel 1 erhalten worden ist und

Fig. 2 ist ein Röntgenstrahl-Brechungsmusters des obenerwähnten Materials mit blauem Perlglanz.

Jeder beliebige Glimmer, wie beispielsweise im Handel erhältliches Muscovit, ist für die vorliegende Erfindung geeignet. Gegebenenfalls kann beispielsweise auch Biotit eingesetzt werden. Die Teilchengröße des Glimmers kann über einen breiten Bereich variieren. Ist jedoch beabsichtigt, das vorliegende Glimmer-Verbundmaterial als ein Perlglanzpigment in einem kosmetischen Präparat zu verwenden, so wird bevorzugt ein Glimmer mit einer kleineren Teilchengröße und einer flachen Form aus den im Handel erhältlichen Glimmern ausgewählt mit einer Teilchengröße von ungefähr 1 bis 100  $\mu\text{m}$ , da dadurch ein schöner Farbton und ein schöner Perlglanz leicht erhalten werden kann.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche von Glimmer mit Titandioxid beschichtet, woran sich eine Beschichtung mit einem oder mehreren metallischen Pulverpartikeln anschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gold und Silber. Obgleich keine kritischen Beschränkungen bezüglich der Mengen an Titanoxid und den metallischen Pulverteilchen in den vorliegenden Titan-Verbundmaterialien bestehen, liegt die bevorzugte Menge an dem Titandioxid bei 10 bis 400 Gew.-Teilen, in besonders vorteilhafter Weise bei 15 bis 250 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Glimmers, und die bevorzugte Menge an dem metallischen Pulverteilchen liegt bei 0,01 bis 60 Gew.-Teilen, in besonders vorteilhafter Weise bei 1 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-

Teile Glimmer. Die Verwendung von zu großen Mengen an Titan-  
dioxid tendiert zu einer Verminderung des gewünschten Perl-  
glanzes und Farbtones, wohingegen die Verwendung von zu  
kleinen Mengen an Titandioxid zu einer Abnahme des Perlglan-  
zes und des Farbtones tendiert. Andererseits tendiert die  
Verwendung von zu kleinen Mengen an den metallischen Pulver-  
teilchen zu einer Nichtübereinstimmung der Farberscheinung  
mit der Interferenzfarbe, obgleich der erhaltene Glimmer die  
Interferenzfarbe aufweist. Im Gegensatz hierzu tendiert die  
Verwendung einer zu großen Menge an dem metallischen Pulver  
zu einer unvorteilhaft bemerkenswerten Schwärzung des  
Verbundpulvers.

Die Dicke des Titandioxides auf der Oberfläche des Glimmers  
liegt bei  $2 \times 10^{-8}$  m (200 Å) oder darüber, in vorteilhaftere-  
r Weise bei  $9 \times 10^{-8}$  m (900 Å) oder darüber, insbesondere  
dann, wenn ein Verbundmaterial mit ausgezeichnetem Aussehen  
und einer Interferenzfarbe gewünscht ist, die verschieden  
von Schwarz ist.

Obgleich keine spezielle Begrenzung hinsichtlich der Be-  
schichtungsmenge der zweiten Beschichtung aus den obener-  
wähnten metallischen Pulverteilchen in dem vorliegenden Ver-  
bundmaterial besteht, soll die Dicke der zweiten Beschich-  
tung bei  $5 \times 10^{-10}$  m (5 Å) bis  $6 \times 10^{-8}$  m (600 Å), vorzugs-  
weise bei  $2 \times 10^{-8}$  m (200 Å) bis  $6 \times 10^{-8}$  m (600 Å) liegen.  
Beträgt die Dicke der zweiten Beschichtung weniger als  $5 \times$   
 $10^{-10}$  m (5 Å), so läßt sich das gewünschte Verbundmaterial  
mit einem ausgezeichneten Farbton gewöhnlich nicht herstel-  
len.

Das Titan-Glimmer-Verbundmaterial gemäß der vorliegenden Er-  
findung weist Glimmer aus, der auf seiner Oberfläche mit  
Titandioxid beschichtet ist, worauf sich eine Beschichtung  
mit den metallischen Pulverteilchen von einem oder mehreren  
der Metalle anschließt, die ausgewählt sind aus der Gruppe

bestehend aus Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gold und Silber. Das Titan-Glimmer-Verbundmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Beispielsweise werden im Handel erhältliche titanisierte Glimmerpigmente (oder Titan-Glimmerpigmente) in einer wäßrigen Lösung von einer oder mehreren starken Säuren, Zinnchlorid (oder Stannochlorid), und Palladiumchlorid unter Aktivierung der Oberfläche des titanisierten Glimmers dispergiert. Nach der Filtration wird der aktivierte Glimmer in einem stromlosen Plattierungsbad dispergiert, um eine gleichförmige Beschichtung auf der Oberfläche des aktivierten Glimmers mit metallischen Pulverteilchen zu bewirken. Das stromlose Plattierungsbad enthält ein Metallsalz und ein Reduktionsmittel, so daß ein Metall aus der Metallsalzlösung reduktiv durch die Einwirkung des Reduktionsmittels abgeschieden wird. Weiterhin kann das stromlose Plattierungsbad gegebenenfalls zusätzlich zu den obenerwähnten wesentlichen Komponenten Chelate bildende Stabilisatoren, Puffer und dgl. enthalten.

Die Metallsalze, die sich in dem stromlosen Plattierungsbad verwenden lassen, sind Lieferanten der Plattierungsmetalle, weshalb sich infolgedessen beliebige lösliche Salze im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwenden lassen. Beispiele für derartige Salze sind Sulfate, Chloride, Nitrate, Carbonate und Cyanide des Cobalts, Nickels, Kupfers, Zinks, Zinns, des Goldes und des Silbers. Diese Metallsalze können allein oder in jeder beliebigen Mischung miteinander verwendet werden.

Beispiele für Reduktionsmittel, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Natriumhypophosphat, Natriumhyposulfat, wäßriges Natriumsulfit, Hydrazinchlorid, Hydrazinsulfat, Hydrazinoxalat, Hydrochinon, Hydrosulfid, Tartrate, Formalin, Sucrose, Monosaccharide und



Glyoxal. Diese Reduktionsmittel können alleine oder in jeder beliebigen Mischung verwendet werden.

5 Die Chelate bildenden Stabilisatoren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Stabilisierung der Metallsalze in dem Plattierungsbad verwendet, durch Überführen der Metallsalze in die Form der komplexen Salze oder Chelate, wodurch der spontane Abbau der Metallsalze verhindert wird und die Metalle leicht abgeschieden oder abgetrennt werden. Beispiele  
10 le für derartige Stabilisatoren sind Komplexe bildende Mittel, wie beispielsweise Tartrate und Citrate und Chelatbildner, wie beispielsweise Triethanolamin und EDTA. Diese Verbindungen können allein oder in jeder beliebigen Mischung verwendet werden.

15 Beispiele der Puffer, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind organische Säuren, wie beispielsweise Essigsäure, Weinsäure und Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze hiervon, wie auch Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat und Ammoniumbicarbonat. Diese Verbindungen können  
20 allein oder in jeder beliebigen Mischung verwendet werden. Weiterhin wird, wie in der obenerwähnten japanischen geprüften Patentpublikation Nr. 43-25644, angemeldet von du Pont, beschrieben, eine wäßrige Lösung eines anorganischen Salzes  
25 von Titan in Gegenwart von Glimmerpulverteilchen hydrolysiert, unter Abscheidung von wäßrigem Titandioxid auf der Oberfläche der Glimmerpulverteilchen, worauf nach der oben beschriebenen stromlosen Plattierungsmethode eine Beschichtung mit den Metallpulverteilchen erfolgt. Alternativ wird  
30 das wäßrige Titandioxid auf den Oberflächen der Glimmerteilchen abgeschieden, worauf sich eine Erhitzung anschließt unter Erzeugung von titanisiertem Glimmer, worauf die Metallpulverteilchen darauf aufgetragen werden, und zwar  
35 nach dem obenerwähnten stromlosen Plattierungsverfahren.

5 Dies bedeutet, daß gemäß der vorliegenden Erfindung die Titan-Glimmer-Verbundmaterialien mit der gewünschten Erscheinungsfarbe, magnetischen Eigenschaften und Elektroleitfähigkeit erhalten werden können durch geeignete Auswahl von beispielsweise den Mengen an wäßrigem Titandioxid und/oder dem Titandioxid, der Art der Metalle, die der stromlosen Plattierung unterworfen werden, den Mengen (oder Verhältnissen) der verwendeten Verbindungen, dem pH-Wert und der Reaktionstemperatur.

10 Das Titan-Glimmer-Verbundmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung weist einen ausgezeichneten Farbton auf (z.B. Chroma und Helligkeit), eine gute konsistente Erscheinungsfarbe und Interferenzfarbe, eine ausgezeichnete Sicherheit, Widerstands-  
15 standsfähigkeit gegenüber Bewetterung, Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einwirkung von Licht, Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien, Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln und Wärme-Widerstandsfähigkeit. Demzufolge läßt sich das vorliegende Verbundmaterial in vorteilhafter Weise  
20 verwenden als Färbemittel oder als ein einen farbigen Perlglanz erzeugendes Mittel auf verschiedenen Gebieten, einschließlich Beschichtungszusammensetzungen, Kosmetika, plastischen Materialien, Farben, Anstrichmitteln, Ornamenten, täglichen Notwendigkeiten, Textilprodukten und keramischen  
25 Produkten. Weiterhin lassen sich die vorliegenden Titan-Glimmer-Verbundmaterialien als elektroleitfähige Schichten und Registrationsschichten von Aufzeichnungspapieren verwenden, als elektroleitfähige Materialien, wie beispielsweise antistatische Mittel und als elektromagnetische Wellenschilder oder Wellengitter. Dies bedeutet, daß die vorliegenden  
30 zusammengesetzten Materialien oder Verbundmaterialien eine große industrielle Anwendbarkeit aufweisen.

35 Wird das Titan-Glimmer-Verbundmaterial gemäß der vorliegenden Erfindung in einem kosmetischen Präparat verwendet, so kann das vorliegende Verbundmaterial in das kosmetische Prä-

Patentamt  
Patentamt  
Patentamt

parat in jeder beliebigen Menge eingearbeitet werden, die normalerweise für ein färbendes Mittel, Pigment oder Pulver angewandt wird, beispielsweise in einer Menge von 0,1 bis 96 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-%.

5

Das vorliegende Verbundmaterial kann in jedes beliebige übliche kosmetische Präparat eingearbeitet werden, beispielsweise in flüssige Cremes, Lotios, Cremes, Salben, Stifte, Sprays, Pulver, gepreßte Pulver und mehrschichtige Materialien (z.B. Pulver-Wasser-Öl-Schichten). Die vorliegenden Verbundmaterialien können in verschiedene Typen von Kosmetika eingearbeitet werden, beispielsweise in Gesichtspräparate, Make-up-Präparate, Haarpräparate, Körperpräparate und Duft-Präparationen, vorzugsweise in Make-up-Präparate, wie beispielsweise Foundations, Rouges, Gesichtspulver, Augen-Make-ups, Lippenstifte und Nagellacke.

10

15

20

25

30

35

Die anderen Bestandteile, die in die kosmetischen Präparate eingearbeitet werden, welche das erfindungsgemäße Verbundmaterial enthalten, können aus beliebigen Bestandteilen bestehen, die in üblichen kosmetischen Präparaten und Zusammensetzungen verwendet werden. Beispiel für derartige Bestandteile sind Öle, wie z.B. höhere aliphatische Alkohole, höhere Fettsäuren, Esteröle, Paraffinöle und Wachse; Alkohole, wie z.B. Ethylalkohol, Propylenglykol, Sorbitol und Glucose; Feuchthaltemittel, wie z.B. Mucopolysaccharide, Collagene, PCA-Salze und Lactate; verschiedene oberflächenaktive Mittel, wie nicht-ionogene, kationische, anionische und amphotere oberflächenaktive Mittel; Dickungsmittel, wie z.B. Gummiarabicum, Xanthangummi, Polyvinylpyrrolidon, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Carboxyvinylpolymere und modifizierte oder nicht-modifizierte Tonmineralien; Lösungsmittel, wie z.B. Ethylacetat, Aceton und Toluol; organische und anorganische Pigmente und Farbstoffe; Antioxidantien, wie beispielsweise BHT und Tocopherol; Wasser; Chemi-

kalien; UV-Absorber; pH-Puffer; Chelatbildner; Präservative und Parfums.

### BEISPIELE

5 Die vorliegende Erfindung soll im folgenden weiter unter Bezugnahme auf die in keiner Weise begrenzenden folgenden Beispiele beschrieben werden, in denen "Teile" und "Prozent" jeweils auf Gewichtsbasis angegeben sind, sofern nichts  
10 anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge von Glimmer wurde zu 500 g eines mittels eines Ionenaustauschers behandelten Wassers zugegeben und dann gleichförmig hierin unter kräftigem Rühren dispergiert.  
15 Dann wurden 273,0 g einer 40%igen wäßrigen Titanylsulfatlösung zur oben erhaltenen Dispersion zugegeben. Die Mischung wurde durch Erhitzen 3 h lang unter Rühren aufgekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und mit Wasser gewaschen, worauf bei einer Temperatur von 900°C getrocknet  
20 wurde. Auf diese Weise wurden 80 g von titanisiertem Glimmer erhalten, d.h. einem Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet war.

Eine Menge von 50 g des erhaltenen titanisierten Glimmers  
25 wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert, worauf nach einer Filtrierung von neuem in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid dispergiert wurde. Nach der Filtrierung wurden 50 g des erhaltenen aktivierten titanisierten Glimmers bei einer  
30 Temperatur von 90°C und einem pH-Wert von 8 bis 10 1 h lang in 950 ml eines stromlosen Cobalt-Plattierungsbad dispergiert, das 27 g/l Natriumhypophosphat, 268 g/l Rochelle-Salz und 47 g/l Cobaltsulfat enthielt. Nach der Filtrierung und nach Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei  
35 einer Temperatur von 150°C getrocknet, wodurch 53 g eines Materials mit einem blauen Perlglanz erhalten wurden, mit

sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe wie auch Interferenzfarbe.

Die Teilchenoberfläche des wie oben beschrieben erhaltenen Materials mit blauem Perlglanz ist in Fig. 1 dargestellt, wobei die Photomikrographie (72.000-fache Vergrößerung) mittels eines Elektronenmikrographen vom Abtasttyp erhalten wurde. Wie sich eindeutig aus Fig. 1 ergibt, ist die Oberfläche der Teilchen des Titan-Glimmer-Verbundmaterials mit dem blauen Perlglanz ausreichend beschichtet mit den feinverteilten stäbchenartigen Teilchen.

Das Röntgenstrahl-Beugungsmuster (Cu-K $\alpha$ -Linie) des erhaltenen Materials mit dem blauen Perlglanz ist in Fig. 2 dargestellt. Wie sich eindeutig aus Fig. 2 ergibt, liegt eine Spitze bei einem Brechungswinkel (d.h. einem Bragg's Winkel  $2\theta$ ) von ungefähr  $25,3^\circ$  vor, zusätzlich zu den Brechungsspitzen des Glimmers. Diese Spitze entspricht (101) der stärksten Spitze des Titandioxides vom Anatas-Typ.

Weiterhin wurde die Menge an dem metallischen Cobalt auf der Oberfläche der Titan-Glimmer-Teilchen nach der folgenden Methode bestimmt.

Das Material mit dem blauen Perlglanz (d.h. eine Probe), erhalten wie oben, wurde in einem Achatmörser vermahlen, unter Gewinnung eines amorphen Glimmers. Aus der Fluoreszenz-Röntgenstrahl-Messung des amorphen Glimmers wurde die Intensität bei einem Winkel von  $52,18^\circ$  der Brechungslinie (K $\alpha$ ) des metallischen Cobalts bestimmt und der Gehalt an metallischem Cobalt wurde aus der Kalibrierungskurve der Brechungsintensität des bekannten Mischungsverhältnisses von Glimmer und Cobalt, wie zuvor erhalten, bestimmt.

Der Gehalt des Titandioxides, das in dem erhaltenen Material mit dem blauen Perlglanz enthalten war, wurde bestimmt.

Das Material mit dem blauen Perlglanz (d.h. eine Probe), wie oben beschrieben erhalten, wurde in einem Achatmörser vermahlen, unter Gewinnung von amorphem Glimmer und die Intensität der Brechung des Titandioxides wurde ermittelt aus einer Pulver-Bestimmungsmethode der Röntgenstrahl-Brechung (Cu-K $\alpha$ -Linie) der amorphen Probe. Die Menge des Titandioxides wurde aus der Intensität bestimmt, gemäß der Kalibrierungskurve der Brechungsintensität des bekannten Mischungsverhältnisses von Glimmer und Titandioxid, die zuvor erhalten wurde.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem blauen Perlglanz zu 86,0 Teilen aus Titandioxid und zu 16,3 Teilen aus metallischem Cobalt, aufgeschichtet auf 100 Teile Glimmer bestand.

#### Beispiel 2 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge Glimmer wurde zu 500 g Wasser aus einem Ionenaustauscher gegeben und gleichförmig unter kräftigem Rühren hierin dispergiert. Dann wurden 312,5 g einer 40%igen wäßrigen Titanylsulfatlösung zur oben erhaltenen Dispersion zugegeben. Die Mischung wurde 3 h lang unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und mit Wasser gewaschen, worauf bei einer Temperatur von 900°C getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 100 g titanisierter Glimmer, d.h. Glimmer, beschichtet mit Titandioxid, erhalten.

Eine 50 g Menge des erhaltenen titanisierten Glimmers wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und filtriert und nochmals dispergiert in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid. Nach Filtration wurden 50 g des erhaltenen aktivierten titanisierten Glimmers bei einer Temperatur von 80°C und einem pH-Wert von 8 bis 10<sup>-1</sup> h lang in 1200 ml eines stromlosen

Nickel-Plattierungsbad dispergiert, das 10 g/l Natriumhypophosphat, 100 g/l Natriumcitrat, 50 g/l Ammoniumchlorid und 30g/l Nickelchlorid enthielt. Daraufhin wurde der Glimmer eine weitere Stunde nach Zugabe von 1200 ml von 35%igem Formalin dispergiert. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von 150°C getrocknet, wobei 54 g eines Materials mit grünem Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe wie auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

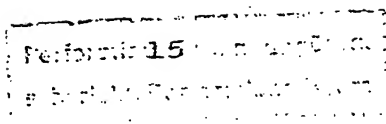
Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Nickel, das auf den Glimmer in dem wie oben erhaltenen Material mit grünem Perlglanz aufgetragen worden war, wurden in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem grünen Perlglanz zu 98,6 Teilen aus Titandioxid und 16,2 Teilen metallischem Nickel auf 100 Teilen Glimmer bestand.

#### Beispiel 3 (Zubereitung)

Ein 50 g Menge Glimmer wurde zu 500 g Wasser, das zuvor mit einem Ionenaustauscher behandelt worden war, gegeben und dann gleichförmig unter kräftigem Rühren hierin dispergiert. Dann wurden 273,0 g einer 40%igen wäßrigen Titanylsulfatlösung zur erhaltenen Dispersion zugegeben. Die Mischung wurde 3 h lang unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung filtriert und mit Wasser gewaschen, und danach bei einer Temperatur von 900°C getrocknet. Auf diese Weise wurden 90 g titanisierter Glimmer, d.h. Glimmer, beschichtet mit Titandioxid, erhalten.

Eine 50 g Menge des erhaltenen titanisierten Glimmers wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und nach Filtration von neuem in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid dispergiert. Nach der Filtration wurden 50 g des erhaltenen aktivierten



titanisierten Glimmers bei einer Temperatur von 22°C und einem pH-Wert von 11,5 1 h lang in 1200 ml eines stromlosen Kupfer-Plattierungsbadess dispergiert, das 170 g/l Rochelle-Salz, 50 g/l Natriumhydroxid, 30 g/l Natriumcarbonat und 35 g/l Kupfersulfat enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von 150°C getrocknet, wobei 52,6 g eines Materials mit einem blauen Perlglanz erhalten wurden, das sowohl eine brillante Erscheinungsfarbe als auch Interferenzfarbe aufwies.

10

Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Kupfer, die auf den Glimmer in dem Material mit blauem Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

15

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem blauen Perlglanz aufgebaut war aus 77,4 Teilen Titandioxid und 8,5 Teilen metallischem Kupfer auf 100 Teilen des Glimmers.

#### 20 Beispiel 4 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge Glimmer wurde zu 500 g Wasser, das in einem Ionenaustauscher behandelt worden war, gegeben und gleichförmig unter kräftigem Rühren hierin dispergiert. Daraufhin wurden 150,0 g einer 40%igen wäßrigen Titanylsulfatlösung zur erhaltenen Dispersion zugegeben. Die Mischung wurde 3 h lang unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und mit Wasser gewaschen, worauf bei einer Temperatur von 90°C getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 100 g von titanisiertem Glimmer erhalten, d.h. eines Glimmer, der mit Titandioxid beschichtet worden war.

30

Eine 50 g Menge des erhaltenen titanisierten Glimmers wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und nach Filtration von neuem in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid dispergiert. Nach der Filtration wurden 50 g des erhaltenen aktivierten

35



titanisierten Glimmers bei einer Temperatur von 90°C und einem pH-Wert von 8 bis 10 1 h lang in 550 ml eines stromlosen Cobalt-Plattierungsbades dispergiert, das 27 g/l Natriumhypophosphat, 268 g/l Rochelle-Salz und 47 g/l Cobaltsulfat enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von 150°C getrocknet, wobei 51,2 g eines Materials mit rotem Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe als auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Cobalt, die auf den Glimmer in dem Material mit dem roten Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem roten Perlglanz 45,1 Teile Titandioxid und 9,4 Teile von metallischem Cobalt auf 100 Teilen des Glimmers aufwies.

#### Beispiel 5 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge von titanisiertem Glimmer (d.h. Iriodin 225 mit einer blauen Interferenzfarbe, erhältlich von der Firma Merck, Westdeutschland) wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und nach Filtration erneut dispergiert in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid. Nach einer Filtration wurde der erhaltene aktivierte titanisierte Glimmer (d.h. Iriodin 225) bei einer Badtemperatur von 80-90°C und einem pH-Wert von 11,5 1 h lang in 500 ml eines stromlosen Zink-Plattierungsbades dispergiert, das 60 g/l Zinkcyanid, 60 g/l Natriumcitrat, 60 g/l Natriumhypophosphat und 80 g/l Natriumcyanid enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von 150°C getrocknet, wobei 52,2 g eines Materials mit einem blauen Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe als auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Zink, die auf den Glimmer in dem Material mit dem blauen Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem blauen Perlglanz 92 Teile Titandioxid und 9,6 Teile metallisches Zink auf 100 Teilen des Glimmers aufwies.

#### Beispiel 6 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge von titanisiertem Glimmer (d.h. Iriodin 217 mit einer roten Interferenzfarbe, erhältlich von der Firma Merck, Westdeutschland) wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert, worauf das Material nach einer Filtration von neuem in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid dispergiert wurde. Nach Filtration wurde der erhaltene aktivierte titanisierte Glimmer (d.h. Iriodin 217) bei Raumtemperatur 1 h lang in 500 ml eines stromlosen Zinn-Plattierungsbad dispergiert, das 6 g/l Stannochlorid, 55 g/l Thioharnstoff und 39 g/l Weinsäure enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  getrocknet, wobei 50,1 g eines Materials mit einem roten Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe als auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

Die Mengen an Titandioxid und metallischen Zink, die auf den Glimmer in dem Material mit dem roten Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem roten Perlglanz 69 Teile Titandioxid und 5,1 Teile metallisches Zinn auf 100 Teilen des Glimmers aufwies.

### Beispiel 7 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge Glimmer wurde zu 500 g eines mit einem Ionenaustauscher behandelten Wassers gegeben und gleichförmig hierin unter kräftigem Rühren dispergiert. Dann wurden 150,0 g einer 40%igen wäßrigen Titanylsulfatlösung zur erhaltenen Dispersion zugegeben. Die Mischung wurde unter Rühren 3 h lang auf Siedetemperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und mit Wasser gewaschen, worauf bei einer Temperatur von 900°C getrocknet wurde. Auf diese Weise wurden 78 g titanisierter Glimmer erhalten, d.h. Glimmer, beschichtet mit Titandioxid.

Eine 50 g Menge des erhaltenen titanisierten Glimmers wurden in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und nach Filtration erneut dispergiert in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid. Nach Filtration wurden 50 g des erhaltenen aktivierten titanisierten Glimmers bei einer Badtemperatur von 92-95°C und einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 1 h lang in 1400 ml eines stromlosen Gold-Plattierungsbades dispergiert, das 2 g/l Kalium, 75 g/l Ammoniumchlorid, 50 g/l Natriumoxalat und 50 g/l Natriumphosphit enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von 120°C getrocknet, wobei 53,2 g eines Materials mit einem goldenen Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungsfarbe wie auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Goldpulver, die auf den Glimmer in dem Material mit dem goldenen Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem goldenen Perlglanz 52 Teile Titandioxid und 7,1 Teile Goldpulver auf 100 Teilen des Glimmers enthielt.

#### Beispiel 8 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge von titanisiertem Glimmer (d.h. Iriodin 101 mit einer Silber-Perlglanz, erhältlich von der Firma Merck, Westdeutschland) wurde in 500 ml einer  $8 \times 10^{-3}$  M wäßrigen Lösung von Stannochlorid dispergiert und nach Filtration  
5 erneut dispergiert in 500 ml einer  $5 \times 10^{-4}$  M wäßrigen Lösung von Palladiumchlorid. Nach Filtration wurde der erhaltene aktivierte titanisierte Glimmer (d.h. Iriodin 101) bei einer Badtemperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  und einem stromlosen Silber-Plattierungsbad 5 g Silbernitrat, 700 ml Wasser und 9 ml  
10 von 38%igem Formalin enthielt. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurde das erhaltene Produkt bei einer Temperatur von  $120^{\circ}\text{C}$  getrocknet, wobei 52,4 g eines Materials mit einem Silber-Perlglanz mit sowohl einer brillanten Erscheinungs-  
15 farbe als auch Interferenzfarbe erhalten wurden.

Die Mengen an Titandioxid und dem metallischen Silber, das auf den Glimmer in dem Material mit dem Silber-Perlglanz aufgetragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie  
20 in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem Silber-Perlglanz 34 Teile Titandioxid und 4,4 Teile metallisches Silber auf 100 Teilen des Glimmers aufwies.

25

#### Beispiel 9 (Zubereitung)

Eine 50 g Menge von dem mit metallischem Cobalt beschichteten Material von blauem Perlglanz, erhalten wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde mit Silber in der in Beispiel 8 be-  
30 schriebenen Weise beschichtet. Es wurden 51,0 g eines Materials mit einem blauen Perlglanz mit einer brillanten Erscheinungsfarbe wie auch Interferenzfarbe und einem ausgezeichneten Glanz erhalten.

35 Die Mengen an Titandioxid und metallischen Silber, die auf den Glimmer in dem Material mit dem Silber-Perlglanz auf-

getragen worden waren, wurden in entsprechender Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Material mit dem Silber-Perlglanz 86,0 Teile Titandioxid und 4,2 Teile Silber auf 100 Teilen des Glimmers enthielt.

Die Farbtöne der Titan-Glimmer-Verbundmaterialien, die nach den Beispielen 1-9 erhalten wurden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Farbton	HV/C*	
1	Blau	9,02PB	5,68/4,61
2	Grün	2,30G	4,13/3,29
3	Blau	4,23B	5,18/3,29
4	Rot-purpur	6,13RP	4,31/3,16
5	Blau	5,34PB	3,41/10,66
6	Rot	5,25RP	3,36/6,75
7	Gold	4,98Y	7,33/10,41
8	Silber	7,50Y	8,62/2,13
9	Blau	7,24PB	7,38/8,15

\* Der Farbton wurde bestimmt aufgrund des Tones ((H), der Helligkeit (V) und der Chromas mittels einer Pulver-Zellen-Methode unter Anwendung eines Farbanalysegerätes vom Typ Color Analyzer 607 (Hersteller HITACHI, LTD.)

Die Pigment-Charakteristika der nach den oben beschriebenen Beispielen 1-9 hergestellten Titan-Glimmer-Verbundmaterialien wurden untersucht.

Zu Vergleichszwecken wurden ferner die Pigmentcharakteristika von farbigen Titan-Glimmer-Perlglanzpigmenten mitbestimmt

(d.h. von handelsüblichen titanisierten Glimmerpigmenten mit einem zugesetzten Farbbildner, die im Handel erhältlich sind von der Firma Mearl Co., USA). Die zu Vergleichszwecken mitgetesteten, im Handel erhältlichen gefärbten titanisierten Glimmerpigmente wurden derart ausgewählt, daß ihre Farbtöne

5 ähnlich waren denen der Proben der vorliegenden Erfindung oder deren Farbtönen entsprachen.

Die im Handel erhältlichen Pigmente sind in Tabelle 2 aufgeführt.

10

Tabelle 2

15	Vorliegendes Pigment	im Handel erhältliches Vergleichspigment
	Produkte der Beispiele 4 und 6	Cloisonne Rot
20	Produkte der Beispiele 1, 3, 5 und 9	Cloisonne Blau
	Produkt von Beispiel 2	Cloisonne Grün
	Produkt von Beispiel 7	Cloisonne Gold

25 Die Zusammensetzungen der im Handel erhältlichen Pigmente sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

30	Zusammensetzung (%)	TiO <sub>2</sub>	Glimmer	Eisenoxid	Ferri-ferrocyanid	Carbin
	Cloisonne Rot	36-42	56-62	-	-	1,5-3
35	Cloisonne Blau	44-49	48-54	-	2-5	-
	Cloisonne Grün	44-48	44-48	4-7	1-3*	-
	Cloisonne Gold	32-38	58-64	2-6	-	-

\*1 Chromoxid

5 Ermittelt wurden die Lichtstabilität, Wärmestabilität, Dispersionsstabilität und Alkalistabilität. Die Untersuchungsmethoden und Ergebnisse sind im folgenden angegeben.

(1) Lichtstabilität

10 Eine Probe des vorliegenden Titan-Glimmer-Verbundmaterials oder des im Handel erhältlichen farbigen titanisierten Glimmers wurde mit Talkum vermischt (hergestellt von der Firma Asado Seifun Co.) in einem Verhältnis von 3:7, worauf 2,5 g der Mischung in einer Aluminiumschale durch Verformen in die Form eines Quadrates gebracht wurden mit einer Seitenlänge  
15 von 20 mm und einer Dicke von 3 mm. Die verformte Probe wurde mittels einer Xenonlampe 30 h lang bestrahlt. Die Farbtöne der Probe vor der Bestrahlung und nach der Bestrahlung wurden mittels eines Color Analyzers 607 bestimmt und die Farbdifferenz ( $\Delta E$ ) vor und nach der Bestrahlung wurde  
20 aus den gemessenen Farbwerten errechnet.

(2) Wärmestabilität

25 Eine 3 g Menge einer Probe des vorliegenden Titan-Glimmer-Verbundmaterials oder des im Handel erhältlichen gefärbten titanisierten Glimmers wurde in einen 20 ml fassenden Porzellantiegel eingewogen und 2 h lang an der Luft auf eine Temperatur von 200°C, 300°C und 400°C erhitzt. Die Farbe des Pulvers nach der Behandlung wurde mittels Color Analyzers 607 ermittelt und die Farbdifferenz ( $\Delta E$ ) vor und nach der  
30 Wärmebehandlung wurde errechnet.

(3) Dispersionsstabilität

35 Eine 1,0 g Menge einer Probe des vorliegenden Titan-Glimmer-Verbundmaterials oder des im Handel erhältlichen gefärbten titanisierten Glimmers wurde in eine 50 ml fassende graduierte Teströhre gegeben, die mit einem Stöpsel versehen war und 50 ml einer 0,2%igen Hexamethaphosphorsäure wurden zuge-

23

- geben. Die Probe wurde 30 s lang in einem Gerät vom Typ  
 POLYTRON (hergestellt von der Firma KINEMATICA) dispergiert,  
 worauf die Dispersion weiter durch Ultraschall dispergiert  
 wurde. Nach der Dispergierung wurde das Teströhrchen in  
 5 einem Teströhrchengestell stehengelassen. Die Dispersions-  
 bedingungen wurden visuell untersucht, und zwar unmittelbar  
 nach Einbringen des Teströhrchens in das Teströhrchengestell  
 und wiederum nach 5, 10, 30 und 60 min.
- 10 (4) Alkalistabilität  
 Eine 1,5 g Menge einer Probe des vorliegenden Titan-Glimmer-  
 Verbundmaterials oder des im Handel erhältlichen gefärbten  
 titanisierten Glimmers wurde in ein 50 ml fassendes Test-  
 röhrchen gegeben, das mit einem Stöpsel versehen war, worauf  
 15 30 ml einer 2N Natriumhydroxidlösung zugegeben wurden. Die  
 erhaltene Dispersion in dem Teströhrchen wurde in einem  
 Teströhrchengestell stehengelassen. Die Ergebnisse wurden  
 visuell nach 24 h ermittelt.
- 20 Die Ergebnisse sind in den Tabelle 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4

Beispiel Nr. oder im Handel erhält- liches Pigment		Licht- stabi- lität	Wärmestabilität		
			200°C	300°C	400°C
Beispiel	1	0,2	0,13	0,26	3,38
"	2	0,3	0,1	0,31	4,41
"	3	0,3	0,1	0,22	3,35
"	4	0,2	0,1	0,21	4,33
"	5	0,2	0,1	0,28	5,00
"	6	0,2	0,11	0,19	4,62
"	7	0,1	0,1	0,36	4,13
"	8	0,2	0,16	0,23	4,61
"	9	0,2	0,1	0,35	4,77
Cloisonne Rot		35,3	3,5	26,2	45,0
" Blau		5,2	3,2	36,4	37,2
" Grün		6,0	0,2	0,6	7,8
" Gold		0,4	0,3	0,6	1,2



1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

Tabelle 5

| 5  | Beispiel Nr. oder<br>im Handel erhält-<br>liches Pigment | Dispersionsstabilität *1 |        |        |        | Alkali- *2<br>Stabilität |
|----|--|--------------------------|--------|--------|--------|--------------------------|
|    |  | 5 min                    | 10 min | 30 min | 60 min |                          |
|    | Beispiel 1   | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 2  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 3  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
| 10 | " 4  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 5  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 6  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 7  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | " 8  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
| 15 | " 9  | +                        | +      | +      | +      | ++                       |
|    | Cloisonne Rot  | ±                        | ±      | -      | -      | -                        |
|    | " Blau   | ±                        | ±      | -      | -      | -                        |
|    | " Grün   | +                        | +      | ±      | -      | ±                        |
|    | " Gold   | +                        | +      | +      | +      | ++                       |

\*1 Untersuchungs-Kriterien

+ : keine Sedimentation und gute Dispergierbarkeit

± : fortschreitende Sedimentation mit Farb-Segregation

- : vollständige Sedimentation mit Farb-Segregation

\*2 Untersuchungs-Kriterien

++: keine Farbtonveränderung und extreme Stabilität

± : allmähliches Ausbleichen unter Weiß-werden

- : Probe war ausgebleichen und wurde weiß

Wie sich aus den Ergebnissen in Tabellen 4 und 5 eindeutig ergibt, weisen die Titan-Glimmer-Verbundmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Lichtstabilität, Wärmestabilität, Dispersionsstabilität und Alkalistabilität auf. Im Falle der Lichtstabilität lagen die Farbdifferenzen ( $\Delta E$ ) vor und nach der Wärmebehandlung bei 0,3 oder

darunter (d.h. keine wesentliche Veränderung), und die Farb-  
veränderung war nicht visuell feststellbar im Falle der Pro-  
ben der vorliegenden Erfindung, wohingegen im Falle der Ver-  
gleichsproben eine Farbveränderung vor und nach der Wärmebe-  
5 handlung eindeutig feststellbar war, und zwar sogar mit dem  
nackten Auge.

Was die Wärmestabilität anbelangt, so lag die Farbdifferenz  
bis zu 300°C bei 0,4 oder weniger, was im Falle der Proben  
10 der Erfindung mit dem Auge praktisch nicht feststellbar war.  
Eine gewisse Verfärbung trat bei 400°C auf, wobei diese Ver-  
färbung verursacht wurde durch die Oxidation der metalli-  
schen Pulverteilchen auf den Oberflächen der Titan-Glimmer-  
Verbundmaterialien zu den entsprechenden metallischen Oxi-  
15 den. Im Gegensatz hierzu waren im Falle der handelsüblichen  
Produkte die Farbveränderungen eindeutig feststellbar, mit  
der Ausnahme im Falle von Cloisonne Gold.

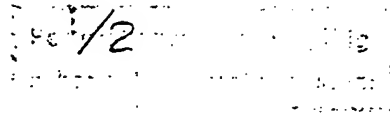
Was die Dispersionsstabilität anbelangt, so waren die Titan-  
20 Glimmer-Verbundmaterialien gemäß der vorliegenden Erfindung  
gleichförmig dispergiert, und zwar auch nach einstündigem  
Stehenlassen, wohingegen die im Handel erhältlichen Produkte  
nach einstündigem Stehenlassen entfärbt waren, aufgrund der  
Abtrennung der färbenden Mittel (z.B. Ferriferrocyanid, Car-  
25 min, Chromoxid), die zugegeben waren waren.

Was die Alkali-Stabilität anbelangt, waren die Titan-Glim-  
mer-Verbundmaterialien der Verbindung vollständig stabil,  
wohingegen sich die im Handel erhältlichen Produkte als  
30 nicht stabil erwiesen und allmählich entfärbt wurden.

Aus den oben zusammengestellten Untersuchungsergebnissen  
ergibt sich eindeutig, daß die Titan-Glimmer-Verbundmaterialien  
der Erfindung ausgezeichnete Stabilitäten bezüglich der  
35 verschiedenen Pigment-Charakteristika aufweisen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Titan-Glimmer-Verbundmaterial mit (i) Glimmer, und (ii) einer ersten Beschichtung aus Titandioxid, aufgetragen auf die Oberfläche des Glimmers, dadurch gekennzeichnet, daß das Material ferner (iii) eine zweite Beschichtung aus pulverförmigen Teilchen von mindestens einem Metall, ausgewählt aus Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Gold und Silber, aufgetragen auf die erste Beschichtung, aufweist, wobei die Dicke der ersten Beschichtung bei  $2 \times 10^{-8}$  m (200 Å) oder mehr beträgt und die Dicke der zweiten Beschichtung bei  $5 \times 10^{-10}$  m bis  $6 \times 10^{-8}$  m (5 bis 600 Å) liegt.
2. Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Titandioxid in der ersten Beschichtung bei 10 bis 400 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Glimmers liegt.
3. Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der ersten Beschichtung bei  $9 \times 10^{-8}$  m (900 Å) oder mehr liegt.
4. Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an den metallischen Pulverteilchen in der zweiten Beschichtung bei 0,01 bis 60 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Glimmers liegt.
5. Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der zweiten Beschichtung bei  $2 \times 10^{-8}$  bis  $6 \times 10^{-8}$  m (200 bis 600 Å) liegt.
6. Färbende Zusammensetzung mit einem Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 - 5.
7. Kosmetisches Präparat, das als Färbemittel ein Titan-Glimmer-Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 - 5 enthält.



*Fig. 1*

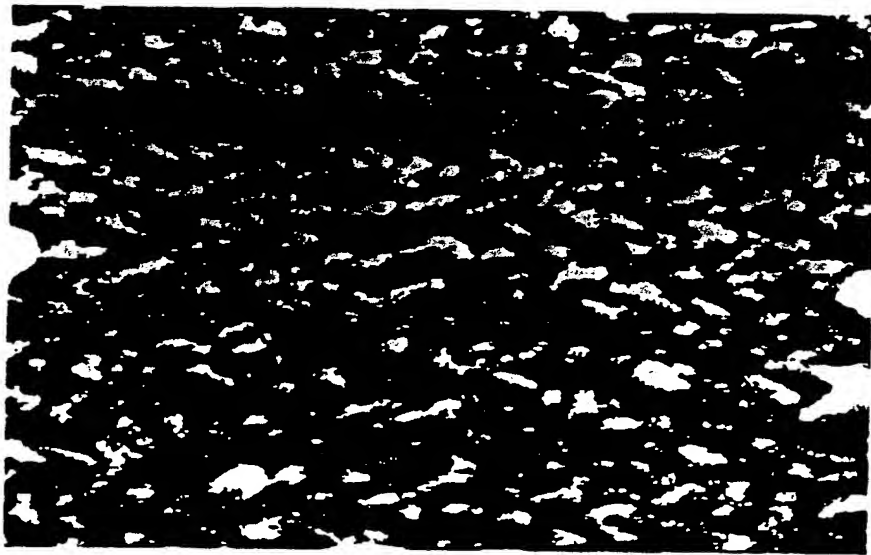
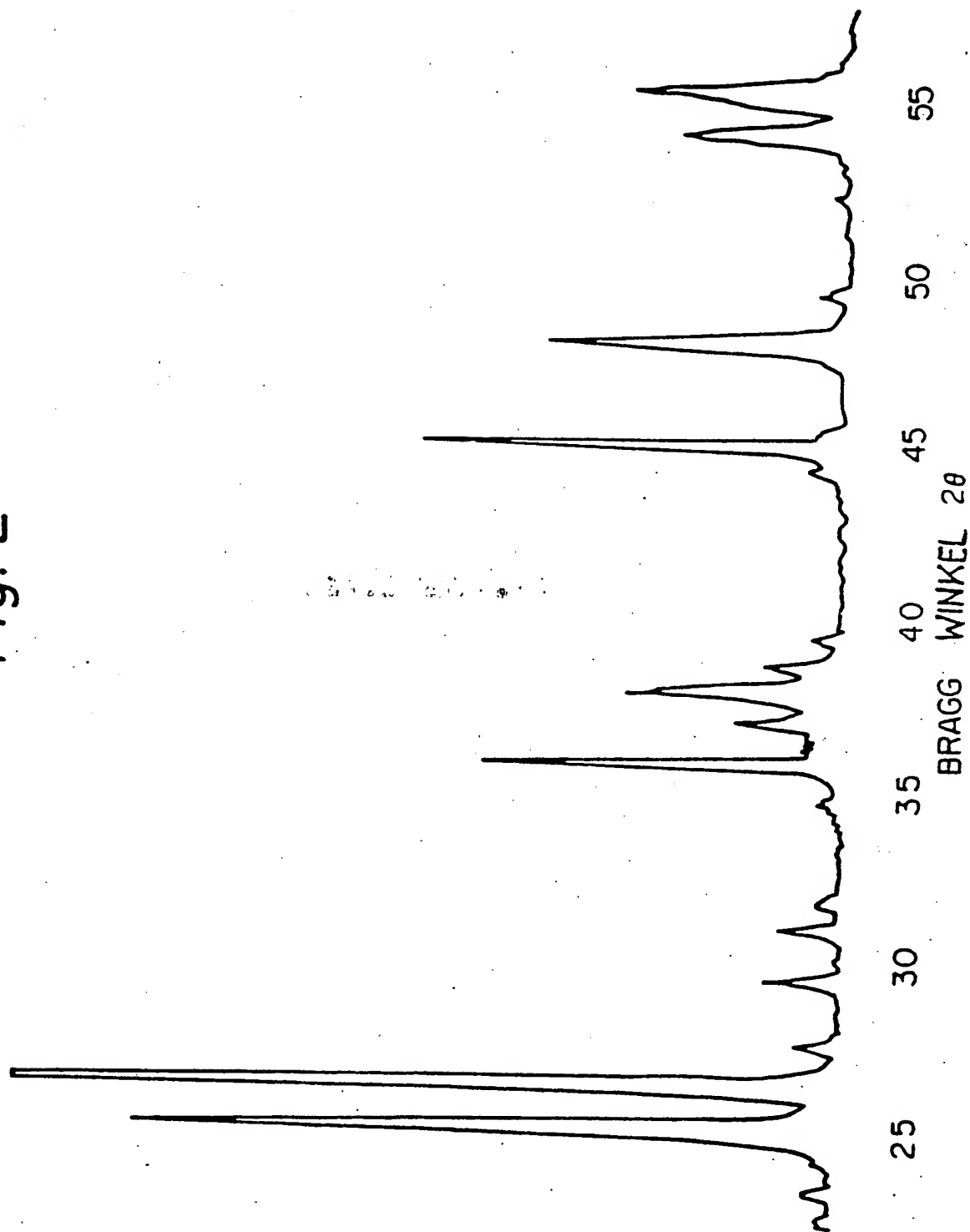


Fig. 2



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**